

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/08124 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01F 7/30

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08422

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Juli 2001 (20.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 35 679.6 21. Juli 2000 (21.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM.  
GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saar-  
brücken (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DRUMM, Robert  
[DE/DE]; Mehlinger Weg 13, 66113 Saarbrücken  
(DE). GOEBBERT, Christian [DE/DE]; Grossher-  
zog-Friedrich-Str. 73, 66111 Saarbrücken (DE). GOSS-  
MANN, Kai [DE/DE]; Hauptstr. 173, 66128 Saarbrücken  
(DE). NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstr. 12,  
66129 Saarbrücken-Bübingen (DE). SCHMIDT, Helmut  
[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güding-  
en (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NANOSCALE CORUNDUM POWDERS, SINTERED COMPACTS PRODUCED FROM THESE POWDERS AND  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: NANOSKALIGE KORUNDPULVER, DARAUS GEFERTIGTE SINTERKÖRPER UND VERFAHREN ZU  
DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Nanoscale corundum powders are obtained by first producing an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor by adding seed crystals to an aqueous solution of an aluminium compound and adding a base and then converting the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor into corundum by calcination at a high temperature. Before the calcination, the salts that are present in addition to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor are separated off. The resulting product is calcinated at temperatures of 700 to 975 °C and any fines that may be present are removed. The resulting corundum powders can be sintered at temperatures  $\leq 1200$  °C to produce compacts or components of multiple layer systems.

(57) Zusammenfassung: Nanoskalige Korundpulver sind dadurch erhältlich, daß man zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminium-Verbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in Korund überführt, wobei man vor der Calcinierung die neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile entfernt. Die erhaltenen Korundpulver können bei Temperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  zu Formkörpern oder Bestandteilen von Mehrschichtsystemen gesintert werden.

WO 02/08124 A2

## NANOSKALIGE KORUNDPULVER, DARAUS GEFERTIGTE SINTERKÖRPER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft nanoskalige Korundpulver, ein Verfahren zu deren Herstellung  
5 und deren Verarbeitung zu Sinterkörpern.

Pulverförmiger Korund ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik, die grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen kann. Ein Weg geht aus von Formkörpern, die direkt aus Korundpulver ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) gefertigt  
10 sind, der andere von Formkörpern, die aus einer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vorstufe (beispielsweise der  $\gamma$ - oder  $\theta$ -Phase) bestehen, welche dann *in situ* in die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase umgewandelt wird.

Bei der Verarbeitung üblicher Korundpulver zu dichten Sinterkörpern liegt die  
15 Sintertemperatur des Korund, je nach verwendeter Ausgangsteilchengröße, zwischen 1300 und 1600°C. Es hat vielfache Versuche gegeben, die Sintertemperatur von Korund zu reduzieren bzw. die thermodynamisch stabile  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase bei wesentlich niedrigen Temperaturen zu erreichen. Wichtigster Hinderungsgrund dabei ist die hohe Aktivierungsenergie der homogenen Nukleation,  
20 die kinetisch stark verzögert ist, so dass sich aus den anderen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen (z. B. der  $\gamma$ - oder  $\theta$ -Phase) eine solche Nukleation nur bei höheren Temperaturen erreichen lässt, da hier die Diffusionskoeffizienten höher liegen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, durch Zugabe von Keimen die Umwandlungstemperatur deutlich zu erniedrigen; siehe EP-A-554908, US-A-4657754 und WO 98/55400.

Beispielsweise beschreibt die US-A-4657754 nanoskaligen Korund mit einer mittleren Partikelgröße von 20 und 50 nm („Nanokorund“), der durch Bekeimen hergestellt wird, wodurch die Synthesetemperatur so reduziert werden kann, dass  
30 bei 1000°C  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer Dichte von 3,78 g/cm<sup>3</sup> (entspricht 95 % der theoretischen Dichte) vorliegt.

Weng et al. beschreiben in der CN-A-1085187 ein anderes Verfahren aus Salzlösungen, das ebenfalls Nanokorund von 10 bis 15 nm Durchmesser bei Synthesetemperaturen von 1100 bis 1300°C ergibt:

- 5 Eine Synthesetemperatur von 1000°C ist jedoch für viele Zwecke zu hoch, insbesondere für Cofiringprozesse in der Mikroelektronik mit Folien oder das Dichtsintern von Pasten. Gleiches gilt für die relativ hohe Sintertemperatur herkömmlicher Korundpulver von 1300 bis 1600°C.
- 10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass über eine besondere Verfahrenstechnik die Synthesetemperatur auf Werte unter 1000°C abgesenkt werden kann, wobei ein nur schwach agglomeriertes nanoskaliges Korundpulver erhalten wird, das bei niedrigeren Sintertemperaturen gesintert werden kann. Diese gering erscheinende Verbesserung ist von eminenter technischer Bedeutung, da hierdurch
- 15 ein deutlich breiteres Anwendungsfeld bearbeitet werden kann. Beispielsweise können neuartige Mehrschichtsysteme in einem einzigen Cofiring-Schritt verarbeitet werden (wozu zuvor mehrere Sinterschritte bei höheren Temperaturen erforderlich waren), da nun alle enthaltenen Mehrschichtelemente bei der niedrigeren Sinter-temperatur verdichtet werden können.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Korundpulvern, bei dem man zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminiumverbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei
- 25 erhöhter Temperatur in Korund überführt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor der Calcinierung die neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile (< 40 nm) entfernt.
- 30 Zur Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors geeignete Aluminiumverbindungen sind vorzugsweise wasserlösliche Aluminiumsalze wie Aluminium(III)nitrat, Aluminium(III)chlorid, Aluminium(III)acetat oder Aluminium(III)ethylat.

Diese Aluminiumverbindungen werden z.B. in deionisiertem Wasser gelöst und mit Keimkristallen versetzt, die vorzugsweise eine Partikelgröße  $< 100$  nm aufweisen. Beispiele für geeignete Keime sind Korund- oder Diaspor-Keime.

- 5 Durch Zugabe einer Base bildet sich während einer Reifezeit der gewünschte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor, der zur Umwandlung in Korund bei Temperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$  erforderlich ist. Beispiele für verwendbare Basen sind anorganische oder organische Basen, wie Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumhydroxid, Ammoniak, Harnstoff, aliphatische und aromatische Amine, wobei thermisch abtrennbare Basen  
10 wie Ammoniak besonders bevorzugt sind.

Die Ausfällung bzw. Reifung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $70$  bis  $90^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt  $80$  bis  $90^\circ\text{C}$ , über einen Zeitraum von  $20$  bis  $145$  Stunden, bevorzugt  $60$  bis  $90$  Stunden und besonders  
15 bevorzugt  $70$  bis  $80$  Stunden.

Nach dieser Reifung erfolgt die n-Korund-Herstellung vorzugsweise nach den folgenden beiden alternativen Methoden.

- 20 Bei der Methode 1 wird das wässrige Lösungsmittel vorzugsweise durch Gefrier-trocknung entfernt und die als Verunreinigungen enthaltenen Salze werden bei Temperaturen von  $150$  bis  $500^\circ\text{C}$ , beispielsweise  $400^\circ\text{C}$ , thermisch zersetzt. Das erhaltene Produkt wird mechanisch zerkleinert und durch Calcinieren bei Temperaturen von  $700$  bis  $975^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $750$  bis  $950^\circ\text{C}$  und insbesondere  
25  $800$  bis  $900^\circ\text{C}$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Die Calcinierung erfolgt gewöhnlich über einen Zeitraum von  $1$  bis  $3$  Stunden.

Das nach der Methode 1 erhaltene Korundpulver zeichnet sich durch einen hohen Korundanteil aus, enthält jedoch als Nebenphase noch einen geringen Feinanteil ( $< 40$   
30 nm), der hauptsächlich aus Nicht- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen besteht. Erfindungswesentlich ist es, diesen Feinanteil zumindest weitgehend zu entfernen, um eine spätere

Verdichtung der nanoskaligen Korundpulver bei Sintertemperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  zu ermöglichen.

Die Abtrennung des Feinanteils erfolgt vorzugsweise durch Zentrifugation. Hierzu  
5 wird das hergestellte Korundpulver mit Hilfe eines Dispergiermittels (Oberflächen-  
modifikator) in wässriger Lösung dispergiert und anschließend ein- oder mehrmals  
zentrifugiert. Geeignete Dispergiermittel sind z.B. anorganische Säuren (vorzugs-  
weise  $\text{HNO}_3$ ), aromatische oder aliphatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren,  
aromatische oder aliphatische Oxacarbonsäuren, wie Trioxadecansäure (TODS),  $\beta$ -  
10 Dicarbonylverbindungen und Aminosäuren. Die Dispergiermittelkonzentration wird  
der spezifischen Oberfläche des synthetisierten Korundpulvers angepasst, so dass  
beispielsweise 4-5  $\mu\text{mol}$  Dispergiermittel pro  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zur Verfügung  
stehen.

15 Bei der Methode 2 wird die vorhandene Salzbeladung durch Dialyse reduziert oder  
entfernt. Dazu wird die den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor enthaltende Lösung in Dialyseschläuche  
gefüllt und in deionisiertem Wasser eingelagert. Die dialysierte Lösung wird  
anschließend eingefroren und gefriergetrocknet. Das erhaltene Pulver kann zur  
vollständigen Entfernung des noch vorhandenen Salzgehaltes gegebenenfalls noch  
20 bei 150 bis  $500^\circ\text{C}$  (z.B.  $400^\circ\text{C}$ ) calciniert werden. Die Umwandlung des Pulvers in  
 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt wie bei Methode 1 durch Calcinieren bei Temperaturen von 700 bis  
 $975^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 750 bis  $950^\circ\text{C}$  und insbesondere 800 bis  $900^\circ\text{C}$ .

Bei dieser Methode 2 entsteht während der Synthese kein oder nur eine geringe  
25 Menge Feinanteil aus Nicht- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen, so dass das erhaltene  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver  
nach einer Oberflächenmodifizierung mit geeigneten Oberflächenmodifikatoren, wie  
anorganischen Säuren (vorzugsweise  $\text{HNO}_3$ ), aromatischen oder aliphatischen  
Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, aromatischen oder aliphatischen  
Oxacarbonsäuren, z.B. Trioxadecansäure (TODS),  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen oder  
30 Aminosäuren, direkt bei Sintertemperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  verdichtet werden kann. Die  
Menge des Oberflächenmodifikators wird der spezifischen Oberfläche des

synthetisierten Korundpulvers angepasst, so dass beispielsweise 4-5  $\mu\text{mol}$  Dispergiermittel pro  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zur Verfügung stehen. Die Oberflächenmodifizierung kann z.B. mittels Kugelmühle (3-4 h, Aluminiumoxid-Mahlkugeln  $\leq 1$  mm), Mörsermühlen, Dreiwalzenstuhl oder Knetaggregat erfolgen, angepasst an die darauf folgende Formgebungstechnik.

10 Danach liegt ein redispergierbares Korundpulver vor, dass über unterschiedliche Formgebungsverfahren wie Foliengießen, Siebdruck, Tampondruck, Elektrophorese, Schlickerguß, Extrusion, Spritzguß, weiterverarbeitet werden kann. Die mittlere Primärpartikelgröße beträgt gewöhnlich 30 bis 150 nm, vorzugsweise 40 bis 100 nm und besonders bevorzugt 50 bis 70 nm. Das Korundpulver ist im redispergierten Zustand nur schwach agglomeriert. Es hat eine Phasenreinheit (Gehalt an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) von  $\geq 80$ , vorzugsweise  $\geq 90$  und insbesondere  $\geq 95$  Gew.-% und eine Dichte von  $\geq 3,90$   $\text{g/cm}^3$ , vorzugsweise  $\geq 3,93$   $\text{g/cm}^3$ , besonders bevorzugt  $\geq 3,95$   $\text{g/cm}^3$ .

15

Das erfindungsgemäß hergestellte Korundpulver wird zur weiteren Formgebung mit üblichen Verarbeitungshilfsmitteln, z.B. organischen Lösungsmitteln, Bindemitteln, Weichmachern, vermischt. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Ethylenglycol, Diethylenglycolmonobutylether und Diethylenglycolmonoethylether, einzeln oder als 20 Gemische. Beispiele für verwendbare Bindemittel sind Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Acrylat-Polymere und -Oligomere, Methacrylate wie Tetraethylenglycol-dimethacrylat und Polyethylenglycol-dimethacrylat. Eingesetzt werden dabei z.B. 15 Gew.% Bindemittel, bezogen auf den eingewogenen Feststoff. Als Weichmacher werden beispielsweise Polyethylen- 25 glycol-dimethacrylate, Polyethylenglycole (z.B. PEG 600, PEG 800, PEG 1000, PEG 2000, PEG 6000) verwendet. Eingesetzt werden z.B. 25 Gew.%, bezogen auf das eingewogene Bindemittel.

30 Die erfindungsgemäßen nanoskaligen Korundpulver eignen sich zur Herstellung von dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern in Form von Bauteilen oder Bestandteilen von mehrschichtigen Strukturen. Spezielle Anwendungsgebiete dieser Bauteile und

Mehrsschichtsysteme sind die (Mikro)Elektronik, Sensorik (Gas-, Druck-, Piezosensoren), Mikrosystemtechnik (z.B. Mikroreaktoren), keramische Filterelemente und Katalysatorträger.

5 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

#### Herstellung des n-Korunds

10

In einem Glasrührbehälter werden 16 l deionisiertes Wasser vorgelegt, in die 4 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren zugegeben werden. Danach werden 60 g Aluminiumoxidkeime ( $\alpha$ -Aluminiumoxid oder Diaspor) in Form einer 5-20 gew.-%igen wässrigen Suspension (pH-Wert  $> 3$ ) zugesetzt. Die Lösung wird auf eine

15 Temperatur von  $85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  erwärmt. Mittels wässriger Ammoniaklösung (25 Gew.-%) wird der pH-Wert der Lösung auf  $\text{pH} = 4,8 \pm 0,1$  eingestellt. Die Lösung wird 72 h bei einer Temperatur von  $85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  unter Rühren gehalten. Nach den 72 h können zwei alternative Wege zur Herstellung von nanoskaligem Korund eingeschlagen werden.

20

#### Methode 1

Die erhaltene Lösung wird eingefroren (beispielsweise bei  $-30^\circ\text{C}$ ) und anschließend getrocknet (Gefriertrocknung). Danach wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt (Luftatmosphäre) und 1 h bei dieser Temperatur

25 gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Pulver 1 h in einer Mörsermühle trocken zerkleinert. Anschließend wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf  $800^\circ\text{C}$  gebracht und sofort mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $900^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Das so hergestellte Pulver hat eine spezifische Oberfläche von circa 20-60  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Dichte von 3,6-3,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , jeweils abhängig

30 von den eingesetzten Keimen.

Nach dem Abkühlen wird das Pulver 3-4 h in einer Kugelmühle mit Aluminiumoxidmahlkugeln ( $\leq 1$  mm) und einer organischen Säure (TODS) als Dispergiermittel/Oberflächenmodifikator dispergiert. Der Dispergiermittel-Gehalt wird der spezifischen Oberfläche des synthetisierten Aluminiumoxidpulvers angepasst, so dass 4-5  $\mu\text{mol}$  TODS pro  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche enthalten sind. Nach dem Mahlprozeß wird der Feinanteil des erhaltenen Aluminiumoxidpulvers durch mehrmalige Zentrifugation abgetrennt. Die Trenngrenze bei der Zentrifugation liegt rechnerisch bei einer Partikelgröße von ca. 40 nm. Der Feinanteil besteht zu einem überwiegenden Anteil ( $> 90\%$ ) aus nicht  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Das Zentrifugat wird zur Entfernung des Lösungsmittels gefriergetrocknet.

### Methode 2

Die erhaltene Lösung wird in Portionen, die ca. 400 g Ammoniumnitrat enthalten, zur Entfernung der gelösten Ammoniumnitrat-Ionen durch Dialyse gereinigt. Dazu wird die Lösung in einen Dialyseschlauch (Porengröße 2,5 - 3 nm) eingefüllt und ca. 2 Stunden in deionisiertem Wasser aufbewahrt, danach wird das Wasser ausgetauscht und erneut 2 Stunden dialysiert. Die dialysierte Lösung wird eingefroren (beispielsweise bei  $-30^\circ\text{C}$ ) und anschließend getrocknet (Gefrier-trocknung). Gegebenenfalls kann man danach das Pulver noch mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $400^\circ\text{C}$  aufheizen (Luftatmosphäre) und 1 h bei dieser Temperatur halten. Dieser Schritt ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Anschließend wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf  $800^\circ\text{C}$  gebracht und sofort mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $900^\circ\text{C}$  erwärmt. Bei  $900^\circ\text{C}$  wird eine Halteperiode von 1 h eingefügt.

Das so hergestellte Pulver hat eine spezifische Oberfläche von ca.  $18\text{-}22 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine Dichte von  $3,95\text{-}3,98 \text{ g/cm}^3$ . Die Primärpartikelgröße liegt zwischen 40-70 nm, das Pulver ist im redispergierten Zustand schwach agglomeriert.



**Beispiel 2**Herstellung von gesinterten Aluminiumoxid-Schichten in Mehrlagensystemen

5 10,5 g des in Beispiel 1 hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden zusammen mit 2,8 g eines 1:1 Lösungsmittelgemisches aus Ethylenglycol und Diethylenglycolmonobutylether und 0,5 g Polyvinylpyrrolidon als Bindemittel homogen vermischt. Als Mischaggregate können Mörser, Knetter oder Mörsermühlen verwendet werden. Die dabei erhaltene Paste wird zur abschließenden Homogenisierung mehrfach auf einen  
10 Dreiwalzenstuhl aufgegeben.

Die Aluminiumoxidpaste wird über ein Dickschichtverfahren (Siebdruck) auf bereits gesinterte Korundsubstrate bzw. grüne (ungesinterte) Substrate aus Yttrium-stabilisiertem (3 Mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Zirkondioxid in Trockenschichtdicken bis zu 30  $\mu\text{m}$   
15 aufgetragen und im Umlufttrockenschrank bei 80°C rissfrei getrocknet. Die gedruckten Schichten auf den Korundsubstraten werden bei 1200°C (Aufheizrate 5K/min) mit einer Haltezeit von 1 Stunde thermisch verdichtet. Die Verdichtung der auf grüne (ungesinterte) Substrate aus Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid gedruckten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten erfolgt zweistufig. In der ersten Stufe wird die im  
20 Verbund enthaltene Organik unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) bei Temperaturen bis zu 450°C durch thermische Zersetzung entfernt. Die Aufheizdauer beträgt 10 Stunden, Haltezeit 3 Stunden. Die thermische Verdichtung bis zum dichten Materialverbund erfolgt in einem Atmosphärenofen bei Temperaturen von 1200°C, Haltezeit 3 Stunden, Aufheizrate 5K/min.

25

30

**Beispiel 3**Herstellung von gesinterten Aluminiumoxid-Sinterkörper aus erfindungsgemäßigem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pulver

- 5 2 g des in Beispiel 1 hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers werden mit 1 g eines Lösungsmittelgemisches aus Ethylenglycol/Diethylenglycolmonobutylether (1:1) sowie 0,15 g eines Cellulose-Bindemittels homogen vermischt und bei 100°C getrocknet. 200 mg der Mischung werden in einem uniaxialen Preßwerkzeug mit 5 mm Innendurchmesser bei einem Druck von 200 MPa verdichtet. Anschließend wird
- 10 in einer Kaltisostatpresse bei 400 MPa nachverdichtet. Der Preßling wird bei 1200°C (1h) unter Luftatmosphäre thermisch verdichtet. Der Formkörper hat nach der Sinterung eine Dichte von 3,85 g/cm<sup>3</sup> ( 96,5 % der Theorie).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Korundpulvern, bei dem man  
zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen  
Lösung einer Aluminiumverbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base  
und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in  
Korund überführt, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Calcinierung die  
neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene  
Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls  
vorhandene Feinanteile (< 40 nm) entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
Aluminiumverbindung Aluminium(III)nitrat, Aluminium(III)chlorid, Aluminium-  
(III)acetat oder Aluminium(III)ethylat verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als  
Keimkristalle Korund- oder Diaspor-Keime verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
man zur Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors eine thermisch abtrennbare Base,  
vorzugsweise Ammoniak verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
während und/oder nach der Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors eine Reifung  
bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
man vor der Calcinierung die Salze durch Dialyse und/oder thermische  
Zersetzung abtrennt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Calcinierung bei 800 bis 900°C durchführt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vorhandenen Feinanteil durch Dispergieren des Korundpulvers und anschließende Zentrifugation entfernt.
9. Nanoskaliges Korundpulver mit einem Gehalt an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von mindestens 80 Gew.-% und einer Dichte von mindestens 3,90 g/cm<sup>3</sup>, erhältlich nach dem  
-10 Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.
10. Zusammensetzungen enthaltend ein nanoskaliges Korundpulver nach Anspruch 9 und übliche Verarbeitungshilfsmittel.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von dichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sinterkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung nach Anspruch 10 in einem üblichen Formgebungsverfahren zu einem Formkörper oder einem Bestandteil einer Mehrschichtenstruktur formt und dann sintert.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung bei Temperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  erfolgt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/008124 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01F 7/30, 7/02,  
C04B 35/10, C01F 7/44, B32B 18/00, C04B 35/111

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08422

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Juli 2001 (20.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 35 679.6 21. Juli 2000 (21.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM.  
GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saar-  
brücken (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DRUMM, Robert  
[DE/DE]; Mehringer Weg 13, 66113 Saarbrücken  
(DE). GOEBBERT, Christian [DE/DE]; Grossher-  
zog-Friedrich-Str. 73, 66111 Saarbrücken (DE). GOSS-  
MANN, Kai [DE/DE]; Hauptstr. 173, 66128 Saarbrücken  
(DE). NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstr. 12,  
66129 Saarbrücken-Bübingen (DE). SCHMIDT, Helmut  
[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdin-  
gen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 19. September 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NANOSCALE CORUNDUM POWDERS, SINTERED COMPACTS PRODUCED FROM THESE POWDERS AND  
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: NANOSKALIGE KORUNDPULVER, DARAUS GEFERTIGTE SINTERKÖRPER UND VERFAHREN ZU  
DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Nanoscale corundum powders are obtained by first producing an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor by adding seed crystals to an aqueous solution of an aluminium compound and adding a base and then converting the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor into corundum by calcination at a high temperature. Before the calcination, the salts that are present in addition to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor are separated off. The resulting product is calcinated at temperatures of 700 to 975 °C and any fines that may be present are removed. The resulting corundum powders can be sintered at temperatures ≤ 1200 °C to produce compacts or components of multiple layer systems.

(57) Zusammenfassung: Nanoskalige Korundpulver sind dadurch erhältlich, daß man zunächst einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminium-Verbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in Korund überführt, wobei man vor der Calcinierung die neben dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile entfernt. Die erhaltenen Korundpulver können bei Temperaturen ≤ 1200°C zu Formkörpern oder Bestandteilen von Mehrschichtsystemen gesintert werden.

WO 02/008124 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08422

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/30 C01F7/02 C04B35/10 C01F7/44 B32B18/00  
C04B35/111

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F B32B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 22 492 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 16 November 2000 (2000-11-16) claims 1-26; examples 1-5 ---	1-12
A	WO 99 59754 A (THE UNIVERSITY OF WESTERN AUSTRALIA) 25 November 1999 (1999-11-25) claims 1-18; example 3 ---	1
A	EP 0 200 487 A (MMM) 5 November 1986 (1986-11-05) claim 1 ---	1
A	DE 41 16 523 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 28 November 1991 (1991-11-28) column 2, line 47 -column 3, line 30; claims 1-18 ---	1
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2002

Date of mailing of the international search report

24/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08422

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 4 845 056 A (J YAMANIS)  4 July 1989 (1989-07-04)  column 4, line 21 -column 6, line 32;  claims 1,4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08422

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19922492	A	16-11-2000	DE 19922492 A1	16-11-2000
			WO 0069790 A2	23-11-2000
			EP 1204597 A2	15-05-2002
WO 9959754	A	25-11-1999	AU 3803499 A	06-12-1999
			WO 9959754 A1	25-11-1999
			CN 1300243 T	20-06-2001
			EP 1094910 A1	02-05-2001
EP 200487	A	05-11-1986	AT 72823 T	15-03-1992
			AU 583912 B2	11-05-1989
			AU 5610386 A	18-12-1986
			BR 8601922 A	30-12-1986
			CA 1254238 A1	16-05-1989
			DE 3683951 D1	02-04-1992
			EP 0200487 A2	05-11-1986
			JP 1725350 C	19-01-1993
			JP 4012908 B	06-03-1992
			JP 61254685 A	12-11-1986
			KR 9304556 B1	01-06-1993
			MX 171170 B	06-10-1993
			NO 175774 B	29-08-1994
			US 4744802 A	17-05-1988
			US 5453104 A	26-09-1995
DE 4116523	A	28-11-1991	DE 4116523 A1	28-11-1991
			DE 4116522 A1	28-11-1991
US 4845056	A	04-07-1989	CA 1298955 A1	21-04-1992
			DE 3885301 D1	02-12-1993
			DE 3885301 T2	17-02-1994
			EP 0395667 A1	07-11-1990
			JP 3500527 T	07-02-1991
			WO 8903365 A1	20-04-1989



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08422

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01F7/30 C01F7/02 C04B35/10 C01F7/44 B32B18/00  
C04B35/111

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F B32B C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 199 22 492 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 16. November 2000 (2000-11-16) Ansprüche 1-26; Beispiele 1-5	1-12
A	WO 99 59754 A (THE UNIVERSITY OF WESTERN AUSTRALIA) 25. November 1999 (1999-11-25) Ansprüche 1-18; Beispiel 3	1
A	EP 0 200 487 A (MMM) 5. November 1986 (1986-11-05) Anspruch 1	1
A	DE 41 16 523 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 28. November 1991 (1991-11-28) Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 30; Ansprüche 1-18	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vanhecke, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08422

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 845 056 A (J YAMANIS) 4. Juli 1989 (1989-07-04) Spalte 4, Zeile 21 -Spalte 6, Zeile 32; Ansprüche 1,4	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19922492	A	16-11-2000	DE 19922492 A1	16-11-2000
			WO 0069790 A2	23-11-2000
			EP 1204597 A2	15-05-2002
WO 9959754	A	25-11-1999	AU 3803499 A	06-12-1999
			WO 9959754 A1	25-11-1999
			CN 1300243 T	20-06-2001
			EP 1094910 A1	02-05-2001
EP 200487	A	05-11-1986	AT 72823 T	15-03-1992
			AU 583912 B2	11-05-1989
			AU 5610386 A	18-12-1986
			BR 8601922 A	30-12-1986
			CA 1254238 A1	16-05-1989
			DE 3683951 D1	02-04-1992
			EP 0200487 A2	05-11-1986
			JP 1725350 C	19-01-1993
			JP 4012908 B	06-03-1992
			JP 61254685 A	12-11-1986
			KR 9304556 B1	01-06-1993
			MX 171170 B	06-10-1993
			NO 175774 B	29-08-1994
			US 4744802 A	17-05-1988
			US 5453104 A	26-09-1995
DE 4116523	A	28-11-1991	DE 4116523 A1	28-11-1991
			DE 4116522 A1	28-11-1991
US 4845056	A	04-07-1989	CA 1298955 A1	21-04-1992
			DE 3885301 D1	02-12-1993
			DE 3885301 T2	17-02-1994
			EP 0395667 A1	07-11-1990
			JP 3500527 T	07-02-1991
			WO 8903365 A1	20-04-1989